

4. Elektrické vlastnosti tuhých látok

Tuhé látky z hľadiska elektrických vlastností spravidla rozdeľujeme na:

- kovy ,
- polovodiče ,
- izolátory .

Kritérium pre delenie je napr. hodnota elektrickej vodivosti σ :

kovy	$\sigma \approx 10^7 - 10^6 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$,
polovodiče	$\sigma \approx 10^6 - 10^{-8} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$,
izolátory	$\sigma < 10^{-8} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$.

Odlíšnosť kovov od nekovov :

- teplotná závislosť elektrického odporu pri nízkych teplotách :

pri $T \rightarrow 0$ kovy – σ rastie (i výrazne – supravodivosť) ,
nekovy – σ klesá .

Elektrické vlastnosti tuhých látok sú v prevážnej miere určované vonkajšími elektrónmi atómov, resp. iónov. Stav týchto elektrónov, ich pohyb, zmena energie v kryštálovej mriežke determinujú elektr. vlastnosti TL.

K vysvetleniu týchto vlastností je nutné použiť kvantovomechanický popis.

4.1. Adiabatické priblíženie a jednoelektrónová aproximácia

Uvažujme tuhé teleso ako súbor atómových jadier a elektrónov.

Stacionárne stavy súboru je možné popísať Schrödingerovou rovnicou

$$\hat{H}\psi = W\psi \quad , \quad \text{kde hamiltonián}$$
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \Delta_{\vec{R}_J} + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad . \quad (*)$$

V (*) je m – hmotnosť elektrónu,
 M_J – hmotnosť J – teho jadra,

\vec{r}_i – polohový vektor i – teho elektrónu; \vec{r} - súbor \vec{r}_i ,
 R_J – polohový vektor J – teho jadra; \vec{R} - súbor \vec{R}_J ,
 W – spektrum vlastných hodnôt energie systému .

Jednotlivé členy v (*) predstavujú:

prvý člen – kinetickú energiu elektrónov ,
druhý člen – kinetickú energiu jadier ,
tretí člen – Coulombovskú interakčnú energiu
 (interakcie elektróny \leftrightarrow elektróny , jadrá \leftrightarrow jadrá ,
 elektróny \leftrightarrow jadrá)

Znalosť vlnovej funkcie ψ (z riešenia $\hat{H}\psi = W\psi$) principiálne umožňuje zodpovedať otázky týkajúce sa vlastností tuhej látky – vytvorený typ kryštálovej mriežky, tepelné, elektrické, optické, ... vlastnosti TL. Pre veľký počet častíc v makroskopickej vzorke ($\sim 10^{23}$) je takto formulovaný problém neriešiteľný.

Fyzikálne teórie – majú za úlohu hľadať také zdôvodnené zjednodušenia, ktoré by umožnili interpretovať a počítať hodnoty merané experimentálne.

Jedno zo zjednodušení – ***adiabatické priblíženie*** :

Pretože platí $m \ll M_J \Rightarrow$ zanedbávame pohyb jadier
 t.j. neuvažujeme 2. člen v (*) ,
 \Rightarrow problém sa redukuje na úlohu
o pohybe elektrónov v poli nehybných jadier.

Potom Schrödingerova rovnica bude mať tvar:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i \psi + \sum_{i=1}^N V'(\vec{r}_i) \psi + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi = W' \psi , \quad (**)$$

kde $V'(\vec{r}_i)$ – potenciálna energia i – teho elektrónu v poli všetkých jadier.

Tretí člen v (**) predstavuje potenciálnu energiu vzájomného Colombovského pôsobenia elektrónov.

Ďalším zjednodušením je tzv. **jednoelektrónová aproximácia** :

Predpokladajme, že stav vnútorných elektrónov atómov sa nenaruší kryštálovou väzbou. Potom si kryštál môžeme predstaviť zložený z :

- kladné ióny (nepohyblivé),
- vonkajšie elektróny.

V rovnici (***) sa takto redukuje N (iba vonkajšie elektróny), pričom $V'(\vec{r}_i)$ teraz predstavuje potenciálnu energiu i – teho elektrónu v poli všetkých iónov.

Ďalej uvažujme:

vplyv všetkých elektrónov na i – ty elektrón nahradíme účinkom určitého efektívneho vonkajšieho poľa $U_{ef}(\vec{r}_i)$, v ktorom sa každý elektrón pohybuje nezávisle (z tohto pochádza názov – jednoelektrónová aproximácia).

Potom v rovnici (***) nebudú členy s indexmi ij a bude platiť:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i \quad \text{a tiež} \quad \psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \dots = \prod_i \psi_i \quad .$$

Pre každý elektrón takto platí Schrödingerova rovnica rovnakého typu (vynechávam index i) :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi}, \quad (***)$$

kde $V(\vec{r}) = U_{ef}(\vec{r}) + V'(\vec{r})$,

E – spektrum dovolených hodnôt energie elektrónu.

Pre ideálny kryštál (bez porúch) je potenciálna energia $V(\vec{r})$ periodickou funkciou s periodicitou kryštálovej mriežky.

Takto zjednodušený problém (jednoelektrónová aproximácia) vo veľkom počte prípadov poskytuje výsledky, dobre reprodukuje skutočnosť (pásmový charakter energetických spektier, atď').

Ďalšie zjednodušenie jednoelektrónovej aproximácie –
tzv. **Somerfeldova teória** – predpokladá navyiac $V(\vec{r}) = \text{konšt.}$

Pozn.: S pohľadom riešenia Schrödingerovej rovnice môžeme potom
voliť $V(\vec{r}) = 0$ a dostaneme rovnicu

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi} \quad (****)$$

4.2. Teória voľných elektrónov v kovoch

V Somerfeldovej teórii sa uvažujú valenčné elektróny atómov tvoria-
cich kov ako voľné, teda platí:

$$V(\vec{r}) = U_{ef}(\vec{r}) + V'(\vec{r}) \equiv \text{konšt.} \quad (\text{môžeme ju položiť } = 0)$$

a Schrödingerova rovnica má vyššie uvedený tvar (****)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi$$

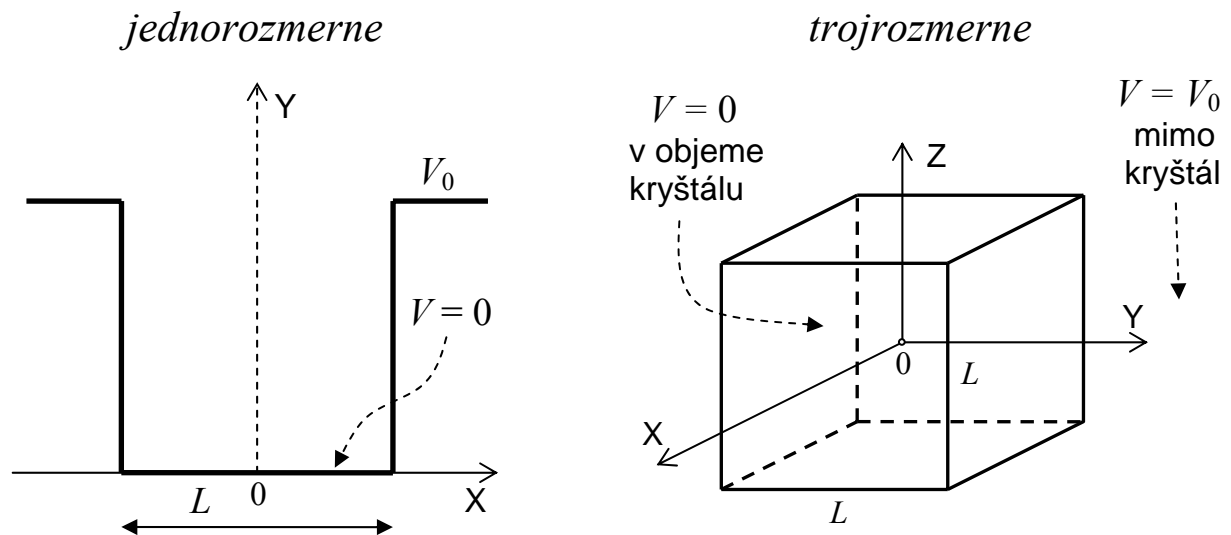
U kovov, tento limitný prípad jednoelektrónovej aproximácie má
určité oprávnenie, a pomocou Somerfeldovej teórie môžeme vysvetliť
rad dôležitých fyzikálnych vlastností kovov.

Je potrebné si uvedomiť:

- pohyb valenčných (vodivostných) elektrónov je obmedzený na
priestor v štruktúrnej mriežke,
- elektróny majú kvantové vlastnosti a ako fermióny podliehajú
Pauliho princípu,
- koncentrácia vodivostných elektrónov je zrovnateľná s koncentrá-
ciou lokalizovaných iónov.

Kryštál kovu môžeme takto modelovať potenciálovou jamou, (resp.
potenciálovou „krabicou“) zaplnenou voľnými elektrónmi

– pozri obr. na nasledujúcej strane.



Riešme *stavy elektrónov vo vnútri kryštálu* :

Uvažujme najprv ideálny „nekonečný“ kryštál.

Rovnici
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi$$

vyhovuje funkcia
$$\psi = C \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = C \cdot e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

Presvedčme sa dosadením :

$$\begin{aligned} \Delta \psi &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = (ik_x)^2 \psi + (ik_y)^2 \psi + (ik_z)^2 \psi = \\ &= - (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \psi = -k^2 \psi \end{aligned}$$

Dosadením do Schrödingerovej rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi = E \psi \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Úplné riešenie časovej Schrödingerovej rovnice:

$$\boxed{\Psi = C \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t}}$$

, t.j. *rovinná vlna s vlnovým vektorom* \vec{k} ,

kde $C \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ – amplitúdová časť rovinatej vlny.

(Pozn.: konšt. C sa určí z normovacej podmienky $\int_V \Psi \Psi^* dV = 1$)

Pravdepodobnosť výskytu elektrónu v časti dV kryštálu:

$$\Psi \cdot \Psi^* dV = \psi \cdot \psi^* dV = C \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot C^* \cdot e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = C^2 dV$$

\Rightarrow rovnaká v ľubovoľnom mieste – elektrón je delokalizovaný .

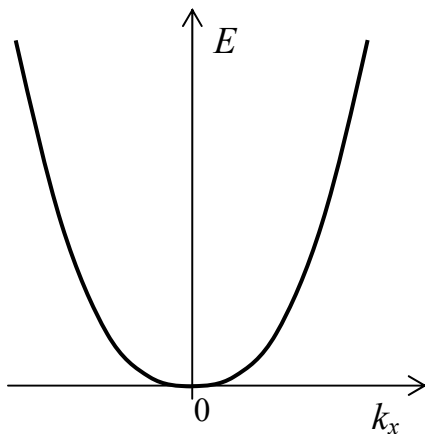
Záver:

- Stavy elektrónov v kryštáli sú popísané postupnými rovinnými vlnami s vlnovými vektormi \vec{k} (\vec{k} - nadobúda ľubovoľnú hodnotu),
- energia elektrónov súvisí s absolútnou hodnotou \vec{k} vzťahom

$$\boxed{E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2} \quad (\otimes)$$

\Rightarrow energetické spektrum je spojité ,
výraz (\otimes) nazývame **disperzný vzťah** .

Disperzný vzťah v grafe:



$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \quad - \text{parabolická závislosť}$$

Znázornenie možných stavov v \vec{k} -priestore:

– spojite vyplnený priestor .

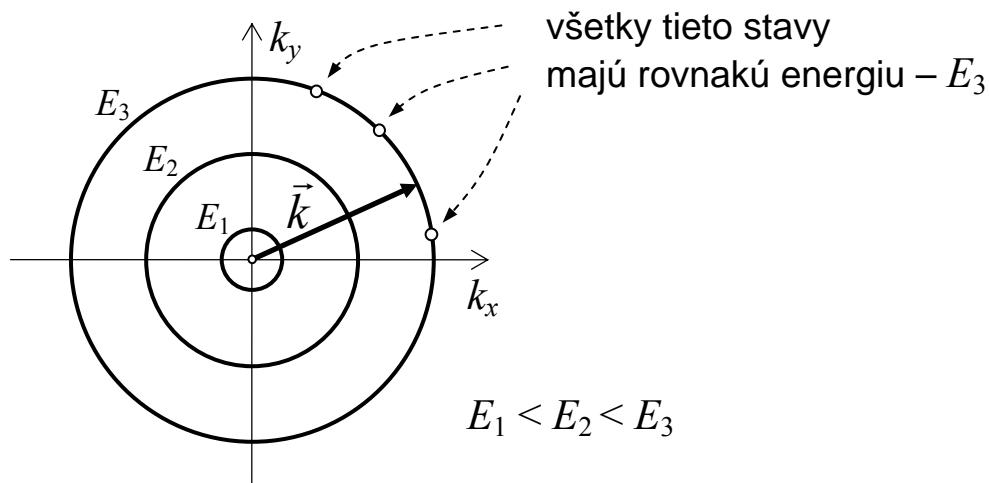
Tvar izoenergetickej plochy v \vec{k} -priestore:

Pozn.: Ide o súbor bodov v \vec{k} -priestore v ktorých $E = \text{konšt.}$

$$\text{Z riešenia pre disperzný vzťah} \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = |\vec{k}| \quad - \text{teda izoenergetická plocha (hladina) je sférická .}$$

Príklad: Znázornenie izoenergetických plôch voľných elektrónov v \vec{k} -priestore (pre $k_z = 0$):



Zatiaľ sme neuvažovali okrajové podmienky. V reálnom kryštáli je pohyb elektrónu obmedzený na samotný kryštál – uvažujme ho pre jednoduchosť v tvare kocky o hrane L .

Zavedme –

periodické okrajové podmienky (tzv. **Born – Kármánove**),

(úplne analogickým spôsobom ako v prípade tepelných kmitov TL – pozri v kap. 3.1. a 3.3.), t.j. požadujeme periodicitu vlnových funkcií v smere osí X, Y, Z s periódou L , teda:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \quad ,$$

resp.
$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y + L, z + L) \quad .$$

Rešpektovaním tejto podmienky pre našu funkciu ψ :

$$C \cdot e^{i\{k_x(x+L)+k_y(y+L)+k_z(z+L)\}} = C \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{ik_x L} \cdot e^{ik_y L} \cdot e^{ik_z L} \quad \Rightarrow$$

$e^{ik_x L} \cdot e^{ik_y L} \cdot e^{ik_z L}$ má byť rovné jednotke (i každý zo súčinov).

Teda musí platiť:

$$k_x L = n_1 \cdot 2\pi$$

$$k_y L = n_2 \cdot 2\pi \quad \Rightarrow \quad \text{pre možné (dovolené) hodnoty } k_x, k_y, k_z \rightarrow$$

$$k_z L = n_3 \cdot 2\pi$$

$$\boxed{k_x = \frac{2\pi}{L}n_1 \quad , \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_2 \quad , \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_3 \quad ,} \quad (*)$$

kde $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, t.j. **diskrétne hodnoty vektora \vec{k}** .

Pre **energiu elektrónu** charakterizovaného daným vektorom \vec{k} :

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad , \text{ a po dosadení z } (*) \Rightarrow$$

$$\boxed{E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} \quad ,$$

t.j. **diskrétne hodnoty energie elektrónov** .

Určme, čomu je rovná **hybnosť elektrónu** charakterizovaného vlnou s daným \vec{k} ($\psi_{\vec{k}} = C \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$) .

Veličinu \vec{p} reprezentuje v kvantovej mechanike operátor $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$.

Vypočítajme $\hat{\vec{p}}\psi$: (Pozn.: $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$ sú jednotkové vektory.)

$$\begin{aligned} \hat{\vec{p}}\psi &= -i\hbar\nabla\psi = -i\hbar \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \vec{i}' + \frac{\partial\psi}{\partial y} \vec{j}' + \frac{\partial\psi}{\partial z} \vec{k}' \right) = \\ &= -i\hbar \cdot i C e^{i\vec{k}\vec{r}} (k_x \vec{i}' + k_y \vec{j}' + k_z \vec{k}') = \hbar\vec{k}\psi \end{aligned}$$

teda sme dostali $\boxed{\hat{\vec{p}}\psi = \hbar\vec{k}\psi} \Rightarrow$

$\hbar\vec{k}$ – je **vlastná hodnota hybnosti častice** v stave popísanom rovinnou vlnou ψ .

Platí teda: $\boxed{\vec{p} = \hbar\vec{k}}$ – t.j. hybnosť je tiež kvantovaná.

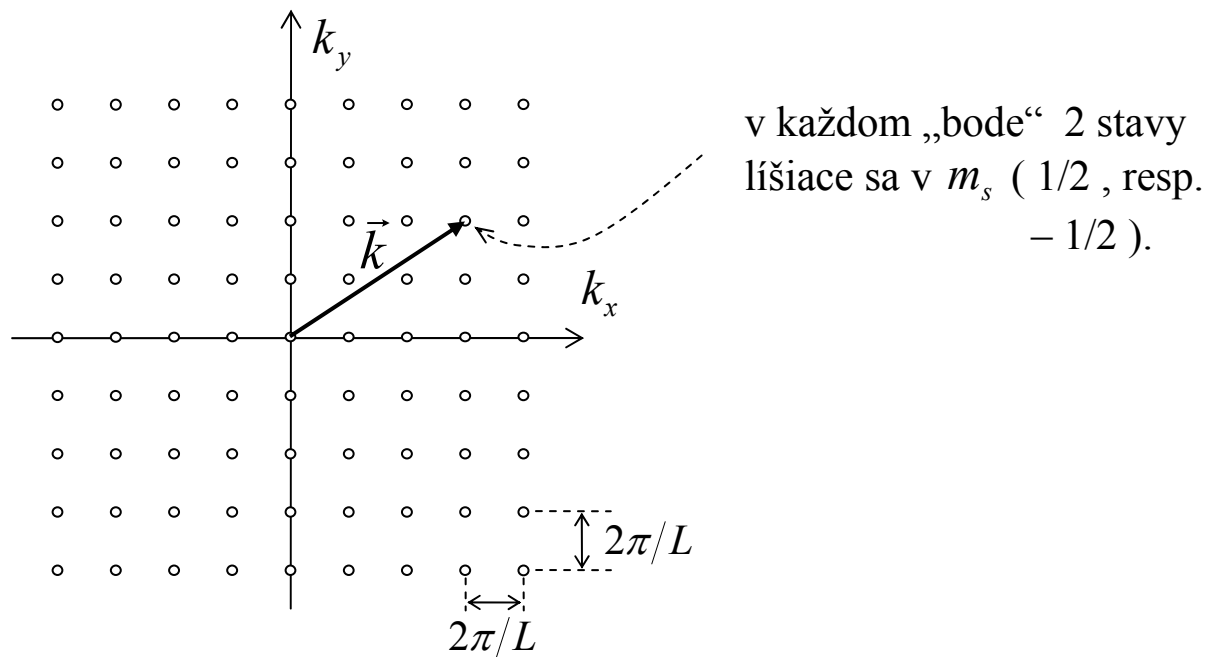
Pozn.:

V prípade silového poľa, ψ už nebude rovinnou vlnou a $\vec{p} \neq \hbar\vec{k}$ (v tom prípade sa zavádza tzv. kvázihybnosť, ktorá je integrálom pohybu).

Pokračujme vo vyšetovaní stavov elektrónov v kovovom kryštáli.

Podľa už urobeného rozboru *stav voľného elektrónu* charakterizuje trojica čísel k_x, k_y, k_z , alebo trojica celých čísel n_1, n_2, n_3 – môžeme ich nazvať *kvantovými číslami*. K úplnému popisu stavu pristupuje ešte *spinové kvantové číslo* $m_s = \pm 1/2$.

Znázornenie dovolených stavov v \vec{k} -priestore :



Podľa **Pauliho princípu**, v určitom kvantovom stave môže byť iba 1 elektrón – stavy sa teda musia líšiť aspoň jedným kvantovým číslom zo štvorice k_x, k_y, k_z, m_s .

Na jeden dovolený stav v \vec{k} -priestore pripadá preto objem :

$$v = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{2V}, \quad \text{kde } V \text{ – objem kryštálu.}$$

4.2.1. Elektrónový plyn v základnom stave

Definícia pojmov :

- elektrónový plyn** – súbor voľných (vodivostných) elektrónov v kove $\sim N$ elektrónov ,
možné stavy elektrónov – vid'. znázornenie v \vec{k} -priestore (kap. 4.1.),
základný stav – stav pri najnižšej teplote $\sim T = 0 \text{ K}$.

Hľadáme obsadené stavy elektrónového plynu pri $T = 0 \text{ K}$:

Pozn.:

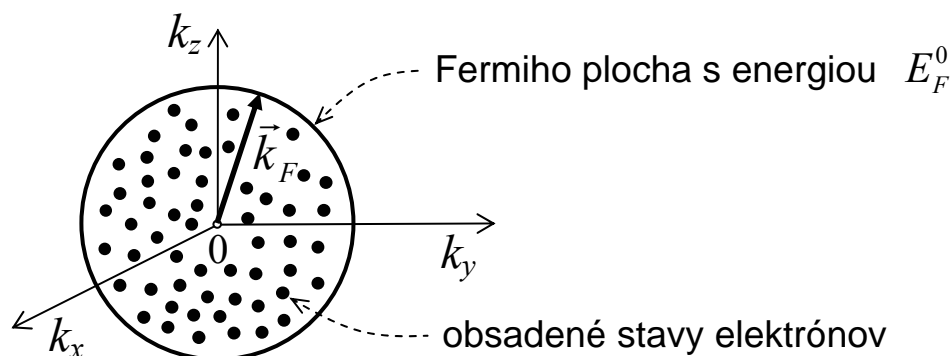
Tieto stavy nájdeme z podmienky minima energie súboru elektrónov (elektrónového plynu).

Pretože izoenergetické hladiny v \vec{k} -priestore sú sféry s polomerom

$$|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \Rightarrow \text{pri } T = 0 \text{ K budú obsadené najnižšie energetické}$$

stavy, teda stavy ležiace vo vnútri gule – tzv. **Fermiho guľa** (sféra) s polomerom k_F .

Určenie polomeru k_F pre elektrónový plyn s N elektrónmi :



Platí:
$$N \cdot \frac{(2\pi)^3}{2V} = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad , \text{ kde}$$

ľavá strana: $N \times$ objem na 1 dovolený stav ,
pravá strana: objem Fermiho gule.

Po úprave:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

kde $n = \frac{N}{V}$ – koncentrácia elektrónov.

Maximálna hodnota energie elektrónov pri $T = 0 \text{ K}$:

Označme túto energiu ako E_F^0 – tzv. **Fermiho energia** pri $T = 0 \text{ K}$,
(resp. *Fermiho medza*).

Výpočet E_F^0 :

Do disperzného vzťahu pre voľné elektróny $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ dosadíme
za k polomer Fermiho gule $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \Rightarrow$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Rýchlosť elektrónov s energiou E_F^0 :

(teda najväčšia rýchlosť elektrónov v kove pri $T = 0 \text{ K}$, ozn. v_F).

Platí $v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m}$, \Rightarrow $v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3}$.

Spôsoby znázornenia obsadených stavov pri $T = 0 \text{ K}$.

- a) Fermiho guľou v \vec{k} -priestore (pozri na predchádzajúcej strane),
- b) pomocou disperzného vzťahu,
- c) v potenciálovej jame.

